

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-124298

(P2002-124298A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

テームコード\* (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-315411(P2000-315411)

(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000. 10. 16)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 牛越 由浩

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

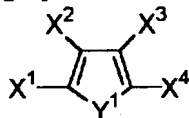
【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、前記非水電解液中に、3-クロロチオフェンのような複素環化合物のうち少なくとも1種以上が前記非水電解液に対して0.001~0.8重量%含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

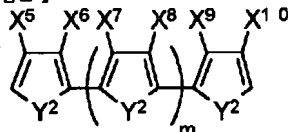
【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、前記非水電解液中に、下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、

## 【化1】



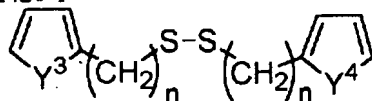
(I)

## 【化2】



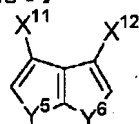
(II)

## 【化3】



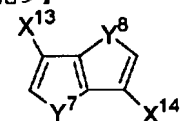
(III)

## 【化4】



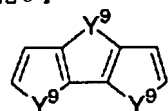
(IV)

## 【化5】



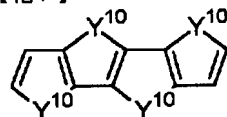
(V)

## 【化6】



(VI)

## 【化7】



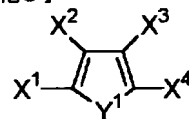
(VII)

(式中、Y<sup>1</sup>～Y<sup>10</sup>はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、アルキルアミノ基を示し、X<sup>1</sup>～X<sup>14</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルシリル基を示す。また、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>とX<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>とX<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>とX<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>とX<sup>12</sup>

は互いに結合して炭素数3～12の直鎖または分枝のアルキレン基、あるいは炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキレンジオキシ基を示しても良い。m、nはそれぞれ0～2の整数を示す。)で表される複素環化合物のうち少なくとも1種以上が前記非水電解液に対して0.001～0.8重量%含有されていることを特徴とする非水電解液。

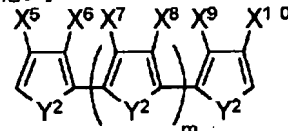
【請求項2】 正極、負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液を用いたリチウム二次電池において、前記非水電解液中に、下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、

## 【化8】



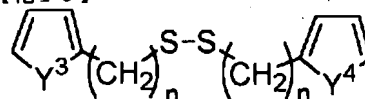
(I)

## 【化9】



(II)

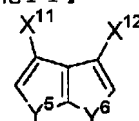
## 【化10】



(III)

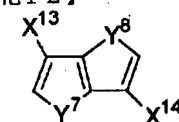
20

## 【化11】



(IV)

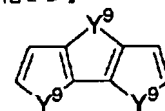
## 【化12】



(V)

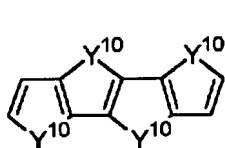
40

## 【化13】



(VI)

## 【化14】



(V11)

(式中、 $Y^1 \sim Y^{10}$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、アルキルアミノ基を示し、 $X^1 \sim X^{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルシリル基を示す。また、 $X^1$ と $X^2$ 、 $X^2$ と $X^3$ 、 $X^3$ と $X^4$ 、 $X^5$ と $X^6$ 、 $X^7$ と $X^8$ 、 $X^9$ と $X^{10}$ 、 $X^{11}$ と $X^{12}$ は互いに結合して炭素数3～12の直鎖または分枝のアルキレン基、あるいは炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキレンジオキシ基を示しても良い。 $m$ 、 $n$ はそれぞれ0～2の整数を示す。)で表される複素環化合物のうち少なくとも1種以上が前記非水電解液に対して0.001～0.8重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、 $LiCoO_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用非水電解液の非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。正極として、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ などを用いたリチウム二次電池は、通常は4.1Vを越える最大作動電圧まで充放電が繰り返される。ところが、この電池は長期に渡って充放電を繰り返すと、徐々に容量の低下が見られる重大な問題があった。この現象は、非水電解液中の溶媒が4.1Vを越える最大作動電圧まで充電した際に局部的に一部酸化分解し、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。このた

め、4.1Vを越える最大作動電圧まで充放電を繰り返す電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】特開平9-106835号公報には、3-クロロチオフェン、チオフェン、フランなどを約1～4容量%添加することにより、過充電が起きた時の異常に高い電圧で電気化学的に重合させて、電解液の抵抗を高くして電池を保護する技術が公開されている。しかし、特開平11-162512号公報では、これらの化合物を約1～4容量%添加した場合において、4.1Vを越える電圧上限までサイクルが繰り返されたり、40℃以上の長期間高温状態に暴露されるような、高電圧及び/又は高温状態の充放電では、サイクル特性などの電池特性を悪化させる傾向があり、添加量の増大に伴って、その傾向が顕著になることが記載されている。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

##### 【0005】

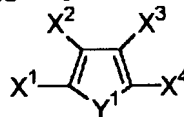
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような4.1Vより高電圧及び/又は40℃以上の高温状態の充放電においてサイクル特性の低下をもたらすリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、上限電圧が4.1Vより高電圧及び/又は40℃以上の高温状態の充放電において、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池、およびその非水電解液を提供することを目的とする。

##### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、前記非水電解液中に、下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、

##### 【0007】

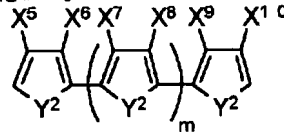
##### 【化15】



(I)

##### 【0008】

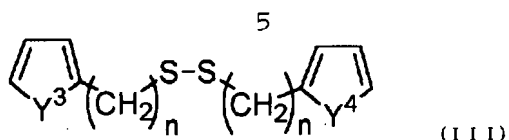
##### 【化16】



(II)

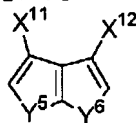
##### 【0009】

##### 【化17】



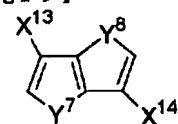
【0010】

【化18】



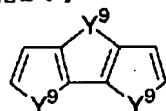
【0011】

【化19】



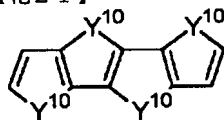
【0012】

【化20】



【0013】

【化21】



【0014】(式中、Y<sup>1</sup>～Y<sup>10</sup>はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、アルキルアミノ基を示し、X<sup>1</sup>～X<sup>14</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルシリル基を示す。また、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>とX<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>とX<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>とX<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>とX<sup>12</sup>は互いに結合して炭素数3～12の直鎖または分枝のアルキレン基、あるいは炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキレンジオキシ基を示しても良い。m、nはそれぞれ0～2の整数を示す。)で表される複素環化合物のうち少なくとも1種以上が前記非水電解液に対して0.001～0.8重量%含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。また、本発明は、正極、負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液を用いたリチウム二次電池において、前記非水電解液中に、前記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)で表される複素環化合物のうち少なくとも1種以上が前記非水電解液に対して0.001～0.8重量%含有されて

いることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0016】非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記式(I)、(II)、(III)

10 (I)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)で表される複素環化合物において、Y<sup>1</sup>～Y<sup>10</sup>は酸素原子、硫黄原子、窒素原子をあらわす。窒素原子の置換基にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような直鎖状のアルキル基、イソプロピル基、イソブチル基のような分枝状のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基を含有したアルキル基、アラルキル基などが好ましい。X<sup>1</sup>～X<sup>14</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基〔メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基のような分枝状

20 のアルキル基；シクロプロピル基、シクロヘキシル基(以下、cyclo-Hexと表す。)のようなシクロアルキル基など〕、炭素数7～15のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基など)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数3～15のアルキルシリル基(トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、ブチルジメチルシリル基など)が好ましい。更には、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>とX<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>とX<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>とX<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>とX<sup>12</sup>は互いに結合してトリメチレン基、テトラメチレン基、1

30 -メチルトリメチレン基などの炭素数3～12の直鎖または分枝のアルキレン基、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、トリメチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基などの炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキレンジオキシ基を示しても良い。ただし、m、nはそれぞれ0～2の整数を示す。

【0017】前記一般式(I)で表される複素環化合物の具体例としては、例えば、Y<sup>1</sup>=Oの場合、フラン〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-メチルフラン〔X<sup>1</sup>=Me、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-メチルフラン〔X<sup>2</sup>=Me、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2,5-ジメチルフラン〔X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=Me、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=H〕、3,4-ジメチルフラン〔X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=Me、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2,3,4-トリメチルフラン〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=Me、X<sup>4</sup>=H〕、2,3,4,5-テトラメチルフラン〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=Me〕、2-シクロヘキシルフラン〔X<sup>1</sup>=cyclo-Hex、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-エチニルフラン〔X<sup>1</sup>=CCH、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-クロロフラン〔X<sup>2</sup>=Cl、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-ブロモフラン〔X<sup>2</sup>=Br、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-トリメチルシリルフラン〔X<sup>1</sup>=SiMe<sub>3</sub>、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>

50

7

=H)、3, 4-エチレンジオキシフラン〔X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>がOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Oで結合、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、4, 5, 6, 7-テトラヒドロイソベンゾフラン〔X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>が(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>で結合、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H〕などが挙げられる。Y<sup>1</sup>=Sの場合、チオフエン〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-メチルチオフエン〔X<sup>1</sup>=Me、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-メチルチオフエン〔X<sup>2</sup>=Me、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2, 5-ジメチルチオフエン〔X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=Me、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=H〕、3, 4-ジメチルチオフエン〔X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=Me、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2, 3, 4-トリメチルチオフエン〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=Me、X<sup>4</sup>=H〕、2, 3, 4, 5-テトラメチルチオフエン〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=Me〕、3-シクロヘキシルチオフエン〔X<sup>2</sup>=cyclo-Hex、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-エチニルチオフエン〔X<sup>1</sup>=CHCH<sub>2</sub>、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-エチニルチオフエン〔X<sup>2</sup>=CHCH<sub>2</sub>、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-エチニルチオフエン〔X<sup>1</sup>=CCH、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-エチニルチオフエン〔X<sup>2</sup>=CCH、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-クロロチオフエン〔X<sup>2</sup>=Cl、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-ブロモチオフエン〔X<sup>2</sup>=Br、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-フルオロチオフエン〔X<sup>2</sup>=F、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-ヨードチオフエン〔X<sup>2</sup>=I、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-トリメチルシリルチオフエン〔X<sup>1</sup>=SiMe<sub>3</sub>、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3, 4-エチレンジオキシチオフエン〔X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>がOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Oで結合、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンゾ〔c〕チオフエン〔X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>が(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>で結合、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H〕などが挙げられる。Y<sup>1</sup>=NMeの場合、N-メチルピロール〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2-メチル-N-メチルピロール〔X<sup>1</sup>=Me、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、3-メチル-N-メチルピロール〔X<sup>2</sup>=Me、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2, 5-ジメチル-N-メチルピロール〔X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=Me、X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=H〕、3, 4-ジメチル-N-メチルピロール〔X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=Me、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、2, 3, 4-トリメチル-N-メチルピロール〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=Me、X<sup>4</sup>=H〕、2, 3, 4, 5-テトラメチル-N-メチルピロール〔X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=Me〕、3-シクロヘキシル-N-メチルピロール〔X<sup>2</sup>=cyclo-Hex、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-9-メチルカルバゾール〔X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>が(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>で結合、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>が(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>で結合〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0018】前記一般式(II)で表される複素環化合物の具体例としては、例えばY<sup>2</sup>=Oの場合、2, 2'-ビフラン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=0〕、4-メチル-2, 2'-ビフラン〔X<sup>5</sup>=Me、X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=0〕、3, 4'-ジメチル-2, 2'-ビフラン〔X<sup>5</sup>=X<sup>9</sup>=Me、X<sup>6</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=

8

0〕、2, 2': 5', 2''-ターフラン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=1〕、2, 2': 5', 2'': 5'', 2'''-クォーターフラン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=2〕などが挙げられる。Y<sup>2</sup>=Sの場合、2, 2'-ビチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=0〕、4-メチル-2, 2'-ビチオフエン〔X<sup>5</sup>=Me、X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=0〕、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>10</sup>=Me、X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=H、m=0〕、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-2, 2'-ビチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=Me、m=0〕、2, 2': 5', 2''-ターチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=1〕、3-メチル-2, 2': 5', 2''-ターチオフエン〔X<sup>6</sup>=Me、X<sup>5</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=1〕、3'-メチル-2, 2': 5', 2''-ターチオフエン〔X<sup>7</sup>=Me、X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=1〕、4, 3''-ジメチル-2, 2': 5', 2''-ターチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>9</sup>=Me、X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=1〕、4, 4''-ジメチル-2, 2': 5', 2''-ターチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>10</sup>=Me、X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=H、m=1〕、3, 3', 3'', 4, 4', 4''-ヘキサメチル-2, 2': 5', 2''-ターチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=Me、m=1〕、2, 2': 5', 2'': 5'', 2'''-クォーターチオフエン〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=2〕などが挙げられる。Y<sup>2</sup>=NMeの場合、1, 1'-ジメチル-2, 2'-ビピロール〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=0〕、1, 1', 1''-トリメチル-2, 2': 5', 2''-ター-1H-ピロール〔X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>7</sup>=X<sup>8</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=1〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0019】前記一般式(III)で表される複素環化合物の具体例としては、例えば2, 2'-ジチオビスフラン〔Y<sup>3</sup>=S、Y<sup>4</sup>=S、n=0〕、2-〔〔(2-チエニルメチル)ジチオ)メチル〕フラン〔Y<sup>3</sup>=O、Y<sup>4</sup>=S、n=1〕、フルフリルジスルフィド〔Y<sup>3</sup>=O、Y<sup>4</sup>=O、n=1〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0020】前記一般式(IV)で表される複素環化合物の具体例としては、例えばフロ〔2, 3-b〕フラン〔Y<sup>5</sup>=Y<sup>6</sup>=O、X<sup>11</sup>=X<sup>12</sup>=H〕、チエノ〔2, 3-b〕チオフエン〔Y<sup>5</sup>=Y<sup>6</sup>=S、X<sup>11</sup>=X<sup>12</sup>=H〕、チエノ〔2, 3-b〕フラン〔Y<sup>5</sup>=O、Y<sup>6</sup>=S、X<sup>11</sup>=X<sup>12</sup>=H〕、3-メチルチエノ〔2, 3-b〕チオフエン〔Y<sup>5</sup>=Y<sup>6</sup>=S、X<sup>11</sup>=Me、X<sup>12</sup>=H〕、3, 4-ジメチルチエノ〔2, 3-b〕チオフエン〔Y<sup>5</sup>=Y<sup>6</sup>=S、X<sup>11</sup>=X<sup>12</sup>=Me〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0021】前記一般式(V)で表される複素環化合物の具体例としては、例えばフロ[3, 2-b]フラン[Y<sup>7</sup>=Y<sup>8</sup>=O, X<sup>13</sup>=X<sup>14</sup>=H]、チエノ[3, 2-b]チオフエン[Y<sup>7</sup>=Y<sup>8</sup>=S, X<sup>13</sup>=X<sup>14</sup>=H]、チエノ[3, 2-b]フラン[Y<sup>7</sup>=O, Y<sup>8</sup>=S, X<sup>13</sup>=X<sup>14</sup>=H]、3-メチルチエノ[3, 2-b]チオフエン[Y<sup>7</sup>=Y<sup>8</sup>=S, X<sup>13</sup>=Me, X<sup>14</sup>=H]、3, 6-ジメチルチエノ[3, 2-b]チオフエン[Y<sup>7</sup>=Y<sup>8</sup>=S, X<sup>13</sup>=X<sup>14</sup>=Me]などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0022】前記一般式(VI)で表される複素環化合物の具体例としては、例えばジチエノ[3, 2-b: 2', 3'-d]チオフエン[Y<sup>9</sup>=S]が挙げられる。ただし、本発明はこの化合物に限定されるものではない。

【0023】前記一般式(VII)で表される複素環化合物の具体例としては、例えばチエノ[3, 2-b]チエノ[2', 3', 4, 5]チエノ[2, 3-d]チオフエン[Y<sup>10</sup>=S]が挙げられる。ただし、本発明はこの化合物に限定されるものではない。

【0024】非水電解液中に含有される前記複素環化合物として一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)で表される複素環化合物を含有させる場合、その含有量は、過度に多いと4.1Vより高電圧及び/又は40℃以上の高温状態の充放電において十分な電池性能が得られない。また、過度に少なくとも期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.001~0.8重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは、0.005~0.5重量%、最も好ましくは0.01~0.3重量%の範囲がサイクル特性を向上させるのでよい。

【0025】本発明の複素環化合物を0.001~0.8重量%含有した非水電解液は、複素環化合物を全く添加しない電解液や0.8重量%を越えて過度に多く複素環化合物を添加した電解液に比べて、上限電圧が4.1Vより高電圧及び/又は40℃以上の高温状態の充放電において、サイクル特性が飛躍的に向上する特異的かつ予期し得ぬ効果を示すことが分かった。この作用機構は、推測の域を脱しないが、最大作動電圧以下の電池電圧で、電気化学的に重合して良好な薄い導電性被膜を形成するためであると考えられる。つまり、0.8重量%を過度に越える量を添加すると、最大作動電圧以下の電池電圧で、電気化学的に重合する添加剤量が増大し、電池の可逆性を損なうような厚い導電性被膜を形成してしまうため、複素環化合物を全く添加しない電解液よりもサイクル特性などの電池特性が悪化するものと考えられる。このように、本発明の添加剤は、非水電解液に対して0.001~0.8重量%添加することにより、サイクル特性が著しく向上する効果を有している。

【0026】本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類や、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ヒバリン酸メチル、ヒバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

【0027】これらの非水溶媒は、1種類で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類3種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

【0028】本発明で使用される電解質としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>5</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1~3M、好ましくは0.5~1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0029】本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)で表される複素環化合物のうち少なくとも1種を溶解することにより得られる。

【0030】例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0.01<x<1)などが挙げられる。また、LiCoO<sub>2</sub>とLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>とLiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とLiNiO<sub>2</sub>のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0031】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NB

## 11

R)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0032】負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類(人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面(002)の面間隔( $d_{002}$ )が0.335～0.340nm(ナノメータ)である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0033】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、単層又は複層の正極、負極、セパレータを有するコイン型電池やポリマー電池、さらに、ロール状の正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0034】本発明におけるリチウム二次電池の充放電サイクルの電圧範囲は、最大作動電圧が4.1Vより大きいことが好ましく、更に好ましくは4.2V以上、最も好ましくは4.3V以上で大きな効果が得られる。カットオフ電圧は、2.0V以上が好ましく、更に好ましくは2.5V以上である。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1～2Cの定電流放電で使用される。充放電サイクルの温度範囲は、0～100℃が好ましく、更に好ましくは、40～80℃で大きな効果が得られる。

## 【0035】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

## 実施例1

〔非水電解液の調製〕EC/DEC(容量比)=3/7の非水溶媒を調製し、これにLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度に

## 12

なるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに3-クロロチオフェン〔一般式(I)中、Y<sup>1</sup>=S、X<sup>2</sup>=Cl、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H〕を非水電解液に対して0.1重量%となるように加えた。

【0036】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕LiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(正極活物質)を80重量%、アセチレンブラック(導電剤)を10重量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。天然黒鉛(負極活物質)を90重量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池(直径20mm、厚さ3.2mm)を作製した。このコイン電池を用いて、高温(40℃)下、0.8mAの定電流で4.3Vまで充電した後、終止電圧4.3Vとして定電圧下に合計6時間充電した。次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、1M LiPF<sub>6</sub>+EC/DEC(容量比)=1/2の非水電解液(比較例1)を1とした時の相対比で1.03であった。また、初期放電容量を100%としたときの100サイクル後の放電容量維持率は90.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0037】比較例1

EC/DEC(容量比)=1/2の非水溶媒を調製し、これにLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解した。このとき複素環化合物は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は63.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0038】比較例2～5

充電終止電圧、充放電時の温度および3-クロロチオフェンの添加量を表1記載のように代えたほかは比較例1と同様にコイン電池を作製し、電池性能を測定した。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0039】

## 【表1】

13								14	
	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持率 %
実施例 1	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-クロロチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=3/7	1.03	90.7
比較例 1	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	なし	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1	63.8
比較例 2	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.1	40	なし	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.90	75.3
比較例 3	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-クロロチオフェン	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1	25.6
比較例 4	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	20	3-クロロチオフェン	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1	55.1
比較例 5	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.1	40	3-クロロチオフェン	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.90	66.2

## 【0040】実施例2

EC/DEC (容量比) = 1/2の非水溶媒を調製し、これにLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに複素環化合物として3, 4-エチレンジオキシチオフェン〔一般式(I)中、Y<sup>1</sup>=S、X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>がOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Oで結合、X<sup>1</sup>=X<sup>4</sup>=H)を0.05重量%使用したほかは実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池性能を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は92. \*

\* 4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

## 【0041】実施例3~5

3, 4-エチレンジオキシチオフェンの添加量を代えたほかは実施例2と同様にコイン電池を作製し、電池性能を測定したコイン電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

## 【0042】

【表2】

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持率 %
実施例 2	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.05	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	92.4
実施例 3	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	93.1
実施例 4	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	91.7
実施例 5	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	88.6

## 【0043】実施例6

EC/MEC (容量比) = 1/2の非水溶媒を調製し、これにLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに複素環化合物として2, 2'-ビチオフェン〔一般式(II)中、Y<sup>2</sup>=S、X<sup>5</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>9</sup>=X<sup>10</sup>=H、m=0)を0.1重量%添加したほかは実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は91.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表3に示す。

## 【0044】実施例7

複素環化合物として3-メチルチオフェン〔一般式(I)中、Y<sup>1</sup>=S、X<sup>2</sup>=Me、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H)を0.1重量%添加したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は92.0%で※50

※あった。コイン電池の作製条件および電池特性を表3に示す。

## 【0045】実施例8

複素環化合物としてN-メチルピロール〔一般式(I)中、Y<sup>1</sup>=NMe、X<sup>1</sup>=X<sup>2</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H)を0.1重量%添加したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は91.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表3に示す。

## 【0046】実施例9

複素環化合物として3-ブロモフラン〔一般式(I)中、Y<sup>1</sup>=O、X<sup>2</sup>=Br、X<sup>1</sup>=X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>=H)を0.1重量%添加したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は90.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表3に示す。



す。

## 【0047】実施例10

複素環化合物としてフルフリルジスルフィド〔一般式 (III) 中、 $Y^3=O$ 、 $Y^4=O$ 、 $n=1$ 〕を0.1重量%添加したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は92.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表3に示す。

## 【0048】実施例11

複素環化合物としてチエノ〔3, 2-b〕チオフェン〔一般式 (V) 中、 $Y^7=Y^8=S$ 、 $X^{13}=X^{14}=H$ 〕を0.1重量%添加したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対

\*し、100サイクル後の放電容量維持率は91.4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表3に示す。

## 【0049】実施例12

複素環化合物としてジチエノ〔3, 2-b:2', 3'-d〕チオフェン〔一般式 (VI) 中、 $Y^9=S$ 〕を0.1重量%添加したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は91.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表3に示す。

## 【0050】

## 【表3】

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持 率%
実施例 6	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	2,2'-ピチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.8
実施例 7	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-メチルチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	92.0
実施例 8	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	N-メチルピロール	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.3
実施例 9	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-プロモフラン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	90.7
実施例 10	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	フルフリルジスル フィド	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	92.6
実施例 11	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	チエノ〔3,2-b〕チオ フェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.4
実施例 12	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	ジチエノ〔3,2- b:2',3'-d〕チオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.2

## 【0051】実施例13

負極活物質として、天然黒鉛に代えて人造黒鉛を使用し、3, 4-エチレンジオキシチオフェンを0.1重量%添加したほかは実施例2と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は93.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表4に示す。

## 【0052】実施例14

正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub>に代えてLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を使用したほかは実施例13と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対

\*し、100サイクル後の放電容量維持率は91.9%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表4に示す。

## 【0053】実施例15

正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub>に代えてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を使用したほかは実施例13と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、100サイクル後の放電容量維持率は93.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表4に示す。

## 【0054】

## 【表4】

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持 率%
実施例 13	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	93.7
実施例 14	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.06	91.9
実施例 15	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.85	93.3

【0055】以上のように、複素環化合物を0.001★50★～0.8重量%添加すると、0.8重量%を越えて過度

に複素環化合物を添加した非水電解液又は複素環化合物を全く添加しない非水電解液に比べて、電圧上限が4.1Vより高電圧及び／又は40℃以上の高温状態の充放電においてサイクル特性が明らかに優れていることが分かった。

【0056】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは

限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形、ポリマー用の電池にも適用される。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 松森 保男  
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07  
AL08 AM02 AM03 AM04 AM05  
AM07 DJ09 HJ02

PAT-NO: JP02002124298A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002124298 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY  
BATTERY USING IT

PUBN-DATE: April 26, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HAMAMOTO, SHUNICHI	N/A
ABE, KOJI	N/A
USHIGOE, YOSHIHIRO	N/A
MATSUMORI, YASUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP2000315411

APPL-DATE: October 16, 2000

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery having excellent battery characteristics such as a cycle characteristic, electric capacity and a shelf life characteristic of the battery.

**SOLUTION:** In this nonaqueous electrolytic solution wherein an electrolyte is dissolved in a nonaqueous solvent, the nonaqueous electrolytic solution is characterized by including 0.001-0.8 wt.% of one or more kinds of heterocyclic compounds such as 3-chlorothiophene in the nonaqueous electrolytic solution. This lithium secondary battery uses the nonaqueous electrolytic solution.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte which can offer the lithium secondary battery excellent also in cell properties, such as the cycle property of a cell, and electric capacity, a preservation property, and the lithium secondary battery using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the lithium secondary battery is widely used as power sources for a drive, such as small electronic equipment. The lithium secondary battery mainly consists of a positive electrode, nonaqueous electrolyte, and a negative electrode, and the lithium secondary battery which used lithium multiple oxides, such as  $\text{LiCoO}_2$ , as the positive electrode, and used the carbon material or the lithium metal as the negative electrode is used especially suitably. And as a non-aqueous solvent of the nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries, carbonate, such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), and methylethyl carbonate (MEC), is used suitably.

[0003] However, the rechargeable battery which has the further excellent property about cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, is called for. Charge and discharge are repeated to the maximum working voltage to which the lithium secondary battery using  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , etc. as a positive electrode usually exceeds 4.1 V. However, this cell had the serious problem as which the fall of capacity is regarded gradually, when charge and discharge were repeated over the long period of time. This phenomenon produces cell performance degradation, in order that it may carry out oxidative degradation of the part locally and this decomposition product may check the desirable electrochemical reaction of a cell, when it charges to the maximum working voltage to which the solvent in nonaqueous electrolyte exceeds 4.1 V. This is considered to originate in the electrochemical oxidation of the solvent in the interface of a positive-electrode ingredient and nonaqueous electrolyte. For this reason, the present condition is that cell properties, such as the cycle property of the cell which repeats charge and discharge to the maximum working voltage exceeding 4.1 V, and electric capacity, are not necessarily satisfactory.

[0004] The technique which is made to carry out a polymerization to abnormalities when overcharge occurs electrochemically on a high electrical potential difference, makes resistance of the electrolytic solution high, and protects a cell is opened to JP,9-106835,A by doing about one to 4 capacity % addition of 3-chloro thiophene, a thiophene, a furan, etc. However, by JP,11-162512,A, a cycle is repeated to the electrical-potential-difference upper limit which exceeds 4.1 V when about one to 4 capacity % addition of these compounds is done, or there is an inclination to worsen cell properties, such as a cycle property, in the charge and discharge in the high voltage and/or the elevated-temperature condition that it is exposed to a prolonged elevated-temperature condition 40 degrees C or more, and it is indicated with increase of an addition that the inclination becomes remarkable. For this reason, the present condition is that cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, are not necessarily satisfactory.

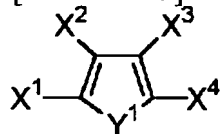
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the technical problem about the nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries which brings about the fall of a cycle property in the charge and discharge of the high voltage and/or an elevated-temperature condition 40 degrees C or more from the above 4.1 V. An upper limit electrical potential difference sets from 4.1 V to the charge and discharge of the high voltage and/or an elevated-temperature condition 40 degrees C or more. It aims at offering the lithium secondary battery which can constitute the lithium secondary battery which was excellent in the cycle property of a cell and was further excellent also in cell properties, such as electric capacity and a preservation property in a charge condition, and its nonaqueous electrolyte.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It sets to the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, and this invention is the following general formula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), and [0007] in said nonaqueous electrolyte.

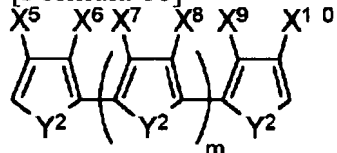
[Formula 15]



(I)

[0008]

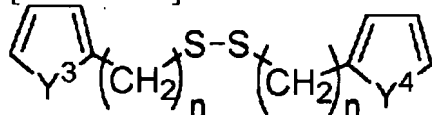
[Formula 16]



(II)

[0009]

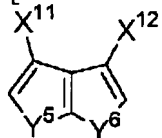
[Formula 17]



(III)

[0010]

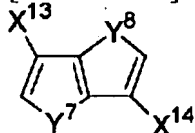
[Formula 18]



(IV)

[0011]

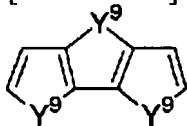
[Formula 19]



(V)

[0012]

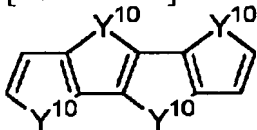
[Formula 20]



(VI)

[0013]

[Formula 21]



(VII)

[0014] (Y1-Y10 show an oxygen atom, a sulfur atom, and an alkylamino radical among a formula, respectively, and X1-X14 show independently a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, the aralkyl radical of carbon numbers 7-15, a halogen atom, and the alkyl silyl radical of carbon numbers 1-12, respectively.) Moreover, it may join

together mutually and X1, X2 and X2, X3 and X3, X4 and X5, X6 and X7, X8, X9, X10 and X11, and X12 may show the straight chain of carbon numbers 3-12, the alkylene group of branching, the straight chain of carbon numbers 1-6, or the alkylene dioxy radical of branching. m and n show the integer of 0-2, respectively. It is related with the nonaqueous electrolyte characterized by at least one or more sorts in the heterocyclic compound expressed containing 0.001 to 0.8% of the weight to said nonaqueous electrolyte. Moreover, this invention relates to the lithium secondary battery characterized by at least one or more sorts in the heterocyclic compound expressed with said general formula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), and (VII) in said nonaqueous electrolyte containing 0.001 to 0.8% of the weight to said nonaqueous electrolyte in a positive electrode, a negative electrode, and the lithium secondary battery using the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The nonaqueous electrolyte of this invention is used as a configuration member of a lithium secondary battery. Especially about configuration members other than the nonaqueous electrolyte which constitutes a rechargeable battery, it is not limited but the various configuration members currently used conventionally can be used.

[0016] In the heterocyclic compound expressed with said formula (I) contained in the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, (II), (III), (IV), (V), (VI), and (VII), Y1-Y10 express an oxygen atom, a sulfur atom, and a nitrogen atom. To the substituent of a nitrogen atom, an alkyl group, an aralkyl radical, etc. containing a cycloalkyl radical like the alkyl group of the shape of branching like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, the alkyl group of the shape of a straight chain like butyl, an isopropyl group, and an isobutyl radical, a cyclo propyl group, and a cyclohexyl radical are desirable. X1-X14 become independent, respectively. The alkyl group [methyl group of carbon numbers 1-12, An ethyl group, a propyl group, the alkyl group; isopropyl group of the shape of a straight chain like butyl, the alkyl group of the shape of branching like an isobutyl radical; a cyclo propyl group, a cyclohexyl radical (it expresses cyclo-Hex hereafter.) ] and the aralkyl radicals (benzyl --) of carbon numbers 7-15, such as a cycloalkyl radical [ like ] A halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom) and the alkyl silyl radicals of carbon numbers 3-15 (a trimethylsilyl radical, a triethyl silyl radical, a tributyl silyl radical, butyldimethylsilyl radical, etc.), such as a phenethyl radical, are desirable. X1, X2 and X2, X3 and X3, X4 and X5, X6 and X7, X8, X9, X10 and X11, and X12 are combined mutually. Furthermore, a trimethylene radical, The straight chain of the carbon numbers 3-12, such as a tetramethylen radical and 1-methyl trimethylene radical, or the alkylene group of branching, The straight chain of the carbon numbers 1-6, such as a methylene dioxy radical, an ethylene dioxy radical, a trimethylene dioxy radical, and a propylene dioxy radical, or the alkylene dioxy radical of branching may be shown. However, m and n show the integer of 0-2, respectively.

[0017] As an example of a heterocyclic compound expressed with said general formula (I) In Y1=O, for example, a furan [X1=X2=X3=X4=H], 2-methyl [X1=Me and Furan H] 3-methyl furan [X2=Me, [ X2=X3=X4=] X1=X3=X4=H], 2, 5-dimethylfuran [X1=X4=Me, X2=X3=H], 3, 4-dimethylfuran [X2=X3=Me, X1=X4=H], 2, 3, 4-trimethyl furan [X1=X2=X3=Me, X4=H], 2, 3, 4, a 5-tetramethyl furan [X1=X2=X3=X4=Me], 2-cyclohexyl furan [X1=cyclo-Hex, X2=X3=X4=H], 2-ethynyl [X1=CCH and Furan H] 3-chloro furan [X2=Cl, [ X2=X3=X4=] X1=X3=X4=H], 3-BUROMO furan [X2=Br, X1=X3=X4=H], 2-trimethylsilyl furan [X1=SiMe3, X2=X3=X4=H], 3 and 4-ethylene dioxy furan -- [ -- X2 and X3 -- OCH2CH2O -- association, X1=X4=H], 4, 5 and 6, and 7-tetrahydro iso benzofuran -- [ -- X2 and X3 are mentioned for association, X1=X4=H], etc. by 4 (CH2). In Y1=S, [X1=X2=X3=X4=thiophene H] 2-methylthiophene [X1=Me, X2=X3=X4=H], 3-methylthiophene [X2=Me, X1=X3=X4=H], 2, 5-dimethylthiophene [X1=X4=Me, X2=X3=H], 3, 4-dimethylthiophene [X2=X3=Me, X1=X4=H], 2, 3, 4-trimethyl thiophene [X1=X2=X3=Me, X4=H], 2, 3, 4, a 5-tetramethyl thiophene [X1=X2=X3=X4=Me], 3-cyclohexyl thiophene [X2=cyclo-Hex, X1=X3=X4=H], 2-ethenyl thiophene [X1=CHCH2, X2=X3=X4=H], 3-ethenyl thiophene [X2=CHCH2, X1=X3=X4=H], 2-ethynyl thiophene [X1=CCH, X2=X3=X4=H], 3-ethynyl thiophene [X2=CCH, X1=X3=X4=H], 3-chloro [X2=Cl and Thiophene H] 3-BUROMO thiophene [X2=Br, [ X1=X3=X4=] X1=X3=X4=H], 3-fluoro thiophene [X2=F, X1=X3=X4=H], A 3-iodine [X2=I and Thiophene H] 2-trimethylsilyl thiophene [X1=SiMe3, X2=X3=X4=H], [ X1=X3=X4=] Association, X1=X4=H], 4, 5 and 6, 7-tetrahydro [benzoc] thiophene [X2, and X3 are mentioned by OCH2CH2O, and 3, and 4-ethylene dioxythiophene [X2 and X3 are mentioned for association, X1=X4=H], etc. by 4 (CH2). In Y1=NMe, N-methyl pyrrole [X1=X2=X3=X4=H], A 2-methyl-N-methyl pyrrole [X1=Me, X2=X3=X4=H], A 3-methyl-N-methyl pyrrole [X2=Me, X1=X3=X4=H], 2, a 5-dimethyl-N-methyl pyrrole [X1=X4=Me, X2=X3=H], 3, a 4-dimethyl-N-methyl pyrrole [X2=X3=Me, X1=X4=H], 2, 3, 4-trimethyl-N-methyl pyrrole [X1=X2=X3=Me, X4=H], 2, 3 and 4, a 5-tetramethyl-N-methyl pyrrole [X1=X2=X3=X4=Me], 3-cyclohexyl-N-methyl pyrrole [X2=cyclo-Hex, Association, and X3 and X4 are mentioned by 4 (CH2), and X1=X3=X4=H], 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7, 8-octahydro-9-methyl carbazole [X1, and X2 are mentioned for joint].etc. by 4

(CH<sub>2</sub>). However, this invention is not limited to these compounds.

[0018] As an example of a heterocyclic compound expressed with said general formula (II) For example, in Y<sub>2</sub>=O, they are 2 and 2'. - BIFURAN[X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=0], the 4-methyl -2, 2'-BIFURAN [X<sub>5</sub>=Me, X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=0], 3, the 4'-dimethyl -2, 2'-BIFURAN [X<sub>5</sub>=X<sub>9</sub>=Me, X<sub>6</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=0], 2, and 2':5', 2''-turf run [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=1], 2, 2':5', and 2 -- ":5", 2''' - quarter furan [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m= 2] etc. is mentioned. In Y<sub>2</sub>=S, 2 and 2'-bithiophene [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=0], the 4-methyl -2, 2'-bithiophene [X<sub>5</sub>=Me, X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, The m=0], 4, and 4'-dimethyl -2, 2'-bithiophene [X<sub>5</sub>=X<sub>10</sub>=Me, X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=H, m=0], 3, 3', 4, 4'-tetramethyl - 2 2'-bithiophene [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=Me, m=0], 2, and 2':5', 2''- TACHIOFEN [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H -- m=1], the 3-methyl -2, 2':5', 2''-TACHIOFEN [X<sub>6</sub>=Me, It Me(s). X<sub>5</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=1], the 3'-methyl -2, and 2':5', 2''- TACHIOFEN[X<sub>7</sub>= -- It Me(s). X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=1], 4, and 3'' -- the - dimethyl -2 and 2':5', 2''- TACHIOFEN[X<sub>5</sub>=X<sub>9</sub>= -- It Me(s). X<sub>6</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=1], 4, and 4'' -- the - dimethyl -2 and 2':5', 2''- TACHIOFEN[X<sub>5</sub>=X<sub>10</sub>= -- It Me(s). X -- six -- = -- X -- seven -- = -- X -- eight -- = -- X -- nine -- = -- H -- m -- = -- one -- ] -- three -- three -- ' -- ' -- three -- ' -- ' -- four -- four -- ' -- four -- ' -- ' - hexamethyl -2 and 2':5', 2''- TACHIOFEN[X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>= -- m=1], 2, 2':5', and 2 -- ":5", 2''' - quarter thiophene [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m= 2] etc. is mentioned. In Y<sub>2</sub>=NMe, 1, the 1'-dimethyl -2, 2'-bipyrrole [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m=0], 1, 1', and 1' -- ' - trimethyl-2, 2':5', 2'' -- a - TA-1H-pyrrole [X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>7</sub>=X<sub>8</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m= 1] etc. is mentioned. However, this invention is not limited to these compounds.

[0019] As an example of a heterocyclic compound expressed with said general formula (III), a 2 and 2'-dithio screw furan [Y<sub>3</sub>=S, Y<sub>4</sub>=S, n= 0]2-[[2-thienyl methyl] dithio] methyl] furan [Y<sub>3</sub>=O, Y<sub>4</sub>=S, n= 1], furfuryl disulfide [Y<sub>3</sub>=O, Y<sub>4</sub>=O, n= 1], etc. are mentioned, for example. However, this invention is not limited to these compounds.

[0020] As an example of a heterocyclic compound expressed with said general formula (IV) For example, the [2 and 3-Flo b] furan [Y<sub>5</sub>=Y<sub>6</sub>=O, X<sub>11</sub>=X<sub>12</sub>=H], A thieno [2 and 3-b] thiophene [Y<sub>5</sub>=Y<sub>6</sub>=S, X<sub>11</sub>=X<sub>12</sub>=H], A thieno [2 and 3-b] furan [Y<sub>5</sub>=O, Y<sub>6</sub>=S, X<sub>11</sub>=X<sub>12</sub>=H], 3-methyl thieno [2 and 3-b] thiophene [Y<sub>5</sub>=Y<sub>6</sub>=S, X<sub>11</sub>=Me, X<sub>12</sub>=H], 3, and 4-dimethyl thieno [2 and 3-b] thiophene [Y<sub>5</sub>=Y<sub>6</sub>=S, X<sub>11</sub>=X<sub>12</sub>=Me] etc. is mentioned. However, this invention is not limited to these compounds.

[0021] As an example of a heterocyclic compound expressed with said general formula (V) For example, the [3 and 2-Flo b] furan [Y<sub>7</sub>=Y<sub>8</sub>=O, X<sub>13</sub>=X<sub>14</sub>=H], A thieno [3 and 2-b] thiophene [Y<sub>7</sub>=Y<sub>8</sub>=S, X<sub>13</sub>=X<sub>14</sub>=H], A thieno [3 and 2-b] furan [Y<sub>7</sub>=O, Y<sub>8</sub>=S, X<sub>13</sub>=X<sub>14</sub>=H], 3-methyl thieno [3 and 2-b] thiophene [Y<sub>7</sub>=Y<sub>8</sub>=S, X<sub>13</sub>=Me, X<sub>14</sub>=H], 3, and 6-dimethyl thieno [3 and 2-b] thiophene [Y<sub>7</sub>=Y<sub>8</sub>=S, X<sub>13</sub>=X<sub>14</sub>=Me] etc. is mentioned. However, this invention is not limited to these compounds.

[0022] As an example of a heterocyclic compound expressed with said general formula (VI), a JICHINO [3, 2-b:2', 3'-d] thiophene [Y<sub>9</sub>=S] is mentioned, for example. However, this invention is not limited to this compound.

[0023] As an example of a heterocyclic compound expressed with said general formula (VII), a thieno [3 and 2-b] thieno (2', 3', and [4, 5]) thieno [2 and 3-d] thiophene [Y<sub>10</sub>=S] is mentioned, for example. However, this invention is not limited to this compound.

[0024] When making the heterocyclic compound expressed with a general formula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), and (VII) as said heterocyclic compound contained in nonaqueous electrolyte contain, if there are too many the contents, in the charge and discharge of the high voltage and/or an elevated-temperature condition 40 degrees C or more, sufficient cell engine performance will not be obtained from 4.1V. Moreover, sufficient cell engine performance expected at least too much is not obtained. Therefore, since 0.001 - 0.8% of the weight of the range is desirable still more desirable and the content raises a cycle property most preferably 0.005 to 0.5% of the weight to the weight of nonaqueous electrolyte as for 0.01 - 0.3% of the weight of the range, it is good.

[0025] Compared with the electrolytic solution with which the nonaqueous electrolyte which contained the heterocyclic compound of this invention 0.001 to 0.8% of the weight does not add a heterocyclic compound at all, or the electrolytic solution which added many heterocyclic compounds too much exceeding 0.8 % of the weight, it turned out [ to which the cycle property of an upper limit electrical potential difference improves by leaps and bounds in the charge and discharge of the high voltage and/or an elevated-temperature condition 40 degrees C or more from 4.1V ] that specific and the effectiveness which must have been expected are shown. It is thought that it is the cell voltage below maximum working voltage, and is for carrying out a polymerization electrochemically and forming a good thin conductive film although this mechanism of action does not escape from a guessed region. That is, if the amount exceeding 0.8 % of the weight too much is added, the amount of additives which carries out a polymerization electrochemically increases with the cell voltage below maximum working voltage, and in order to form a thick conductive film which spoils the reversibility of a cell, it will be thought that cell properties, such as a cycle property, get worse rather than the electrolytic solution which does not add a heterocyclic compound at all. Thus, the additive of this invention has the

effectiveness that a cycle property improves remarkably, by adding 0.001 to 0.8% of the weight to nonaqueous electrolyte.

[0026] As a non-aqueous solvent used by this invention, for example Ethylene carbonate (EC), Propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), Annular carbonate, such as vinylene carbonate (VC), and lactone, such as gamma-butyrolactone Dimethyl carbonate (DMC), methylethyl carbonate (MEC), Chain-like carbonate, such as diethyl carbonate (DEC), a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, Amides, such as ester, such as nitril, such as ether, such as 1, 2-diethoxy ethane, 1, and 2-dibutoxy ethane, and an acetonitrile, methyl propionate, pivalate methyl, and pivalate octyl, and dimethylformamide, are mentioned.

[0027] These non-aqueous solvents may be used by one kind, and may be used combining two or more kinds. Although especially the combination of a non-aqueous solvent is not limited, various combination, such as combination of annular carbonate and chain-like carbonate, combination of annular carbonate and lactone, and combination of three kinds of annular carbonate and chain-like carbonate, is mentioned, for example.

[0028] As an electrolyte used by this invention, for example  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  and  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ ,  $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ , etc. are mentioned. These electrolytes may be used by one kind, and they may be used, combining them two or more kinds. 0.1-3 M of these electrolytes is usually preferably used by the concentration of 0.5-1.5M, dissolving in the aforementioned non-aqueous solvent.

[0029] The nonaqueous electrolyte of this invention is obtained by mixing the aforementioned non-aqueous solvent, dissolving the aforementioned electrolyte in this, and dissolving at least one sort in the heterocyclic compound expressed with said formula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), and (VII).

[0030] For example, the compound metallic oxide of the at least one kind of metal and the lithium which are chosen from the group which consists of cobalt, manganese, nickel, chromium, iron, and vanadium as positive active material is used. As such a compound metallic oxide,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0.01 < x < 1$ ), etc. are mentioned, for example. Moreover, you may use it for  $\text{LiCoO}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , mixing suitably like  $\text{LiNiO}_2$ .

[0031] A positive electrode the aforementioned positive active material Electric conduction agents, such as acetylene black and carbon black, Polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), The copolymer (SBR) of styrene and a butadiene, the copolymer of acrylonitrile and a butadiene (NBR), After considering as a mixture, this positive-electrode ingredient is applied to the lath plate of the aluminium foil as a charge collector, or the product made from stainless steel. binders, such as a carboxymethyl cellulose (CMC), and a solvent -- kneading -- a positive electrode -- It is produced after desiccation and pressurization molding by heat-treating under a vacuum at the temperature of 50 degrees C - about 250 degrees C for about 2 hours.

[0032] As a negative-electrode active material, matter, such as a lithium metal, a lithium alloy, a carbon material [pyrolytic carbon, corks, graphite, an organic high-molecular-compounds (artificial-graphite, natural graphite, etc.) combustion object, and a carbon fiber] that can emit [ occlusion and ] a lithium, or a compound stannic-acid ghost, is used. It is desirable to use the carbon material which has especially the graphite mold crystal structure whose spacing ( $d_{002}$ ) of a lattice plane (002) is 0.335-0.340nm (nano meter). in addition, a powder ingredient like a carbon material -- binders, such as a copolymer (SBR) of an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene, and a butadiene, a copolymer (NBR) of acrylonitrile and a butadiene, and a carboxymethyl cellulose (CMC), -- kneading -- a negative electrode -- it is used as a mixture.

[0033] Especially the structure of a lithium secondary battery is not limited and the positive electrode of a monolayer or a double layer, a negative electrode, the coin mold cell which has a separator and a polymer battery, a cylindrical cell, a square shape cell that has the separator of the shape of a roll-like positive electrode, a negative electrode, and a roll further, etc. are mentioned as an example. In addition, the fine porosity film of polyolefine well-known as a separator, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. are used.

[0034] It is desirable still more desirable that the electrical-potential-difference range of the charge-and-discharge cycle of the lithium secondary battery in this invention has maximum working voltage larger than 4.1V, and more than 4.2V and the most desirable effectiveness big more than 4.3V are acquired. More than 2.0V is desirable still more desirable, and cut-off voltage is more than 2.5V. Although not limited especially about a current value, it is usually used by the constant-current discharge of 0.1-2C. 0-100 degrees C is desirable still more desirable, and, as for the temperature requirement of a charge-and-discharge cycle, big effectiveness is acquired at 40-80 degrees C.

[0035]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely. after preparing the non-aqueous solvent of example 1 [preparation of nonaqueous electrolyte] EC/DEC(capacity factor)



=3/7, dissolving so that it may become the concentration of 1M about LiPF<sub>6</sub> at this, and preparing nonaqueous electrolyte -- further -- 3-chloro thiophene [the inside of a general formula (I), Y1=S, X2=Cl, X1=X3=X4=H] was added so that it might become 0.1 % of the weight to nonaqueous electrolyte.

[0036] [Production of a lithium secondary battery and measurement of a cell property] What mixed acetylene black (electric conduction agent) 10% of the weight 80% of the weight, mixed polyvinylidene fluoride (binder) at 10% of the weight of a rate, added the 1-methyl-2-pyrrolidone solvent to this, and was mixed was applied on aluminium foil, it dried, LiCoO<sub>2</sub> (positive active material) was pressurization-cast, it heat-treated, and the positive electrode was prepared. It dried and pressurization-cast, applied what mixed the natural graphite (negative-electrode active material) 90% of the weight, mixed polyvinylidene fluoride (binder) at 10% of the weight of a rate, added the 1-methyl-2-pyrrolidone solvent to this, and was mixed on copper foil and heat-treated, and the negative electrode was prepared. And using the separator of a polypropylene fine porosity film, the above-mentioned nonaqueous electrolyte was made to pour in and the coin cell (3.2mm in the diameter of 20mm, thickness) was produced. After charging to 4.3V by 0.8mA constant current under an elevated temperature (40 degrees C) using this coin cell, the bottom of a constant voltage was charged as termination electrical-potential-difference 4.3V for a total of 6 hours. Next, it discharged to termination electrical-potential-difference 2.7V under 0.8mA constant current, and this charge and discharge were repeated. Initial discharge capacity is 1M. It was 1.03 in the phase contrast when setting the nonaqueous electrolyte (example 1 of a comparison) of LiPF<sub>6</sub>+EC/DEC(capacity factor) =1/2 to 1. Moreover, the discharge capacity maintenance factor after the 100 cycles when making initial discharge capacity into 100% was 90.7%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0037] The non-aqueous solvent of example of comparison 1 EC/DEC(capacity factor) =1/2 was prepared, and it dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF<sub>6</sub> at this. At this time, the heterocyclic compound was not added at all. The coin cell was produced like the example 1 using this nonaqueous electrolyte, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 63.8% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0038] The example 2 of a comparison - 5 charge termination electrical potential difference, the temperature at the time of charge and discharge, and the addition of 3-chloro thiophene were replaced with like a Table 1 publication, and also the coin cell was produced like the example 1 of a comparison, and the cell engine performance was measured. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0039]

[Table 1]

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持 率%
実施例 1	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-クロロチオフエン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=3/7	1.03	90.7
比較例 1	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	なし	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1	63.8
比較例 2	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.1	40	なし	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.90	75.3
比較例 3	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-クロロチオフエン	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1	25.6
比較例 4	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	20	3-クロロチオフエン	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1	55.1
比較例 5	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.1	40	3-クロロチオフエン	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.90	66.2

[0040] After preparing the non-aqueous solvent of example 2 EC/DEC(capacity factor) =1/2, dissolving so that it may become the concentration of 1M about LiPF<sub>6</sub> at this, and preparing nonaqueous electrolyte, Furthermore, Y1=S, and X2 and X3 used association and X1=X4=H] 0.05% of the weight by OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O among the 3 and 4-ethylene dioxythiophene [general formula (I) as a heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 1, and the cell engine performance was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 92.4% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 2.

[0041] The addition of examples 3-53 and 4-ethylene dioxythiophene was replaced with, and also a coin cell is produced like an example 2, and the production conditions and cell property of a coin cell which measured the cell engine performance are shown in Table 2.

[0042]

[Table 2]

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持 率%
実施例 2	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフエン	0.05	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	92.4
実施例 3	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフエン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	93.1
実施例 4	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフエン	0.3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	91.7
実施例 5	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフエン	0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	88.6

[0043] After preparing the non-aqueous solvent of example 6 EC/MEC(capacity factor) = 1/2, dissolving so that it may become the concentration of 1M about LiPF<sub>6</sub> at this, and preparing nonaqueous electrolyte, Furthermore, 2 and 2'-bithiophene [the inside of a general formula (II), Y<sub>2</sub>=S, X<sub>5</sub>=X<sub>6</sub>=X<sub>9</sub>=X<sub>10</sub>=H, m= 0] was added 0.1% of the weight as a heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 1, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 91.8% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 3.

[0044] 3-methylthiophene [the inside of a general formula (I), Y<sub>1</sub>=S, X<sub>2</sub>=Me, X<sub>1</sub>=X<sub>3</sub>=X<sub>4</sub>=H] was added 0.1% of the weight as example 7 heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 6, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 92.0% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 3.

[0045] N-methyl pyrrole [the inside of a general formula (I), Y<sub>1</sub>=NMe, X<sub>1</sub>=X<sub>2</sub>=X<sub>3</sub>=X<sub>4</sub>=H] was added 0.1% of the weight as example 8 heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 6, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 91.3% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 3.

[0046] 3-BUOMO furan [the inside of a general formula (I), Y<sub>1</sub>=O, X<sub>2</sub>=Br, X<sub>1</sub>=X<sub>3</sub>=X<sub>4</sub>=H] was added 0.1% of the weight as example 9 heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 6, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 90.7% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 3.

[0047] Furfuryl disulfide [the inside of a general formula (III), Y<sub>3</sub>=O, Y<sub>4</sub>=O, n= 1] was added 0.1% of the weight as example 10 heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 6, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 92.6% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 3.

[0048] The thieno [3 and 2-b] thiophene [the inside of a general formula (V), Y<sub>7</sub>=Y<sub>8</sub>=S, X<sub>13</sub>=X<sub>14</sub>=H] was added 0.1% of the weight as example 11 heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 6, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 91.4% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 3.

[0049] The JICHIENO [3, 2-b:2', 3'-d] thiophene [the inside of a general formula (VI) and Y<sub>9</sub>=S] was added 0.1% of the weight as example 12 heterocyclic compound, and also the coin cell was produced like the example 6, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 91.2% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 3.

[0050]

[Table 3]

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持 率%
実施例 6	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	2,2'-ピチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.8
実施例 7	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-メチルチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	92.0
実施例 8	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	N-メチルピロール	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.3
実施例 9	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	3-プロモフラン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	90.7
実施例 10	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	フルフリルジスル フィド	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	92.6
実施例 11	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	チエノ[3,2-b]チオ フェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.4
実施例 12	LiCoO <sub>2</sub>	天然 黒鉛	4.3	40	ジチエノ[3,2- b:2',3'-d]チオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=1/2	1.03	91.2

[0051] As an example 13 negative-electrode active material, it replaced with the natural graphite and the artificial graphite was used, 3 and 4-ethylene dioxythiophene was added 0.1% of the weight, and also the coin cell was produced like the example 2, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 93.7% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 4.

[0052] As example 14 positive active material, replaced with LiCoO<sub>2</sub>, and LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> was used, and also the coin cell was produced like the example 13, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 91.9% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 4.

[0053] As example 15 positive active material, replaced with LiCoO<sub>2</sub>, and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was used, and also the coin cell was produced like the example 13, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was 93.3% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 4.

[0054]

[Table 4]

	正極	負極	充電 終止 電圧 V	温度 ℃	添加剤	添加 量 wt%	電解液組成 容量比	初期 放電 容量 (相対 比)	100サ イクル 放電 容量 維持 率%
実施例 13	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	93.7
実施例 14	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.06	91.9
実施例 15	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造 黒鉛	4.3	40	3,4-エチレンジオ キシチオフェン	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	0.85	93.3

[0055] As mentioned above, when the heterocyclic compound was added 0.001 to 0.8% of the weight, compared with the nonaqueous electrolyte which does not add at all the nonaqueous electrolyte which added the heterocyclic compound too much exceeding 0.8 % of the weight, or a heterocyclic compound, it turned out that the electrical-potential-difference upper limit excels 4.1V in the cycle property clearly in the charge and discharge of the high voltage and/or an elevated-temperature condition 40 degrees C or more.

[0056] In addition, this invention is not limited to the example of a publication, but various combination which can be guessed is easily possible for it from the meaning of invention. Especially the combination of the solvent of the above-mentioned example is not limited. Furthermore, although the above-mentioned example is related with a coin cell, this invention is applied also to the cell for a cylindrical shape, a prism form, and polymers.

[0057]

[Effect of the Invention] According to this invention, the lithium secondary battery excellent in cell properties, such as the cycle property of a cell, electric capacity, and a preservation property, can be offered.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

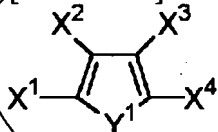
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

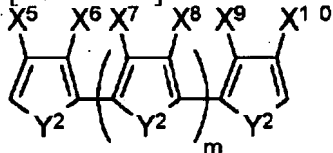
[Claim(s)]

[Claim 1] the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent -- setting -- the inside of said nonaqueous electrolyte -- the following general formula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), and

[Formula 1]

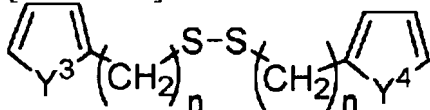


[Formula 2]



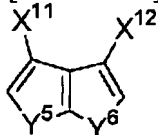
(I I)

[Formula 3]



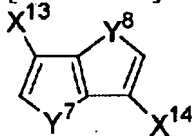
(I I I)

[Formula 4]



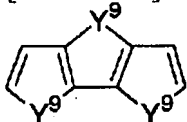
(I V)

[Formula 5]



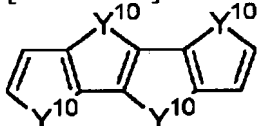
(V)

[Formula 6]



(V I)

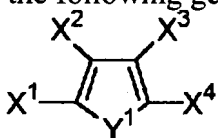
[Formula 7]



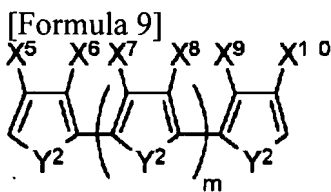
(V I I)

(Y1-Y10 show an oxygen atom, a sulfur atom, and an alkylamino radical among a formula, respectively, and X1-X14 show independently a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, the aralkyl radical of carbon numbers 7-15, a halogen atom, and the alkyl silyl radical of carbon numbers 1-12, respectively.) Moreover, it may join together mutually and X1, X2 and X3, X2, X3 and X4, X3, X4 and X5, X6 and X7, X8, X9, X10 and X11, and X12 may show the straight chain of carbon numbers 3-12, the alkylene group of branching, the straight chain of carbon numbers 1-6, or the alkylene dioxy radical of branching. m and n show the integer of 0-2, respectively. Nonaqueous electrolyte characterized by at least one or more sorts in the heterocyclic compound expressed containing 0.001 to 0.8% of the weight to said nonaqueous electrolyte.

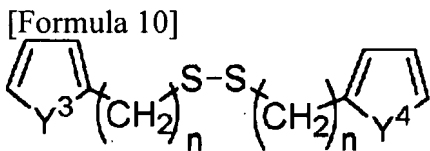
[Claim 2] the lithium secondary battery using a positive electrode, a negative electrode, and the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent -- setting -- the inside of said nonaqueous electrolyte -- the following general formula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), and [Formula 8]



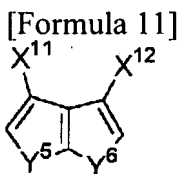
(I)



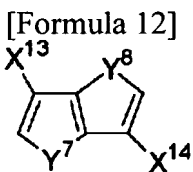
(I I)



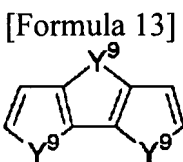
(I I I)



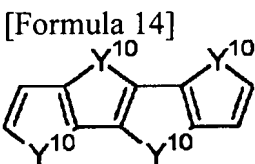
(I V)



(V)



(V I)



(V I I)

(Y1-Y10 show an oxygen atom, a sulfur atom, and an alkylamino radical among a formula, respectively, and X1-X14 show independently a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, the aralkyl radical of carbon numbers 7-

15, a halogen atom, and the alkyl silyl radical of carbon numbers 1-12, respectively.) Moreover, it may join together mutually and X1, X2 and X2, X3 and X3, X4 and X5, X6 and X7, X8, X9, X10 and X11, and X12 may show the straight chain of carbon numbers 3-12, the alkylene group of branching, the straight chain of carbon numbers 1-6, or the alkylene dioxy radical of branching. m and n show the integer of 0-2, respectively. Lithium secondary battery characterized by at least one or more sorts in the heterocyclic compound expressed containing 0.001 to 0.8% of the weight to said nonaqueous electrolyte.

---

[Translation done.]